

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/02648
10/019852
23.05.00
REC'D 27 JUL 2000
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 2月24日

出願番号
Application Number:

特願2000-048386

出願人
Applicant(s):

北海製罐株式会社
三菱商事プラスチック株式会社
麒麟麦酒株式会社

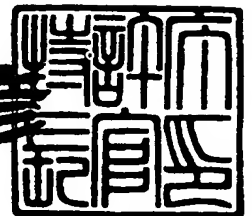
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3054149

【書類名】 特許願

【整理番号】 P12002-241

【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29C63/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県岩槻市上野4-5-15 北海製罐株式会社技術本部内

【氏名】 森 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県岩槻市上野4-5-15 北海製罐株式会社技術本部内

【氏名】 山下 裕

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田1丁目27番2号 三菱商事プラスチック株式会社内

【氏名】 鹿毛 剛

【特許出願人】

【識別番号】 000241865

【氏名又は名称】 北海製罐株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 592079804

【氏名又は名称】 三菱商事プラスチック株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000253503

【氏名又は名称】 麒麟麦酒株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088568

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 將

【選任した代理人】

【識別番号】 100115794

【弁理士】

【氏名又は名称】 今下 勝博

【手数料の表示】

【納付書番号】 99000085726

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 DLC膜および炭素膜コーティングプラスチック容器

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチック成形体の表面に形成されるDLC（ダイヤモンドライクカーボン）膜であって、該DLC膜の膜厚が50～400Åであることを特徴とするDLC膜。

【請求項2】 プラスチック成形体の表面に形成されるDLC（ダイヤモンドライクカーボン）膜であって、該DLC膜の水素含量が16～52水素原子%であることを特徴とする請求項1記載のDLC膜。

【請求項3】 プラスチック成形体の表面に形成されるDLC膜であって、該DLC膜の水素含量が16～52水素原子%であることを特徴とするDLC膜。

【請求項4】 DLC膜の密度が $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項1、2または3記載のDLC膜。

【請求項5】 内壁面にDLC膜が形成されたプラスチック容器であって、該DLC膜の膜厚が50～400Åであることを特徴とする炭素膜コーティングプラスチック容器。

【請求項6】 DLC膜の水素含量が16～52水素原子%であることを特徴とする請求項5記載の炭素膜コーティングプラスチック容器。

【請求項7】 内壁面にDLC膜が形成されたプラスチック容器であって、該DLC膜の水素含量が16～52水素原子%であることを特徴とする炭素膜コーティングプラスチック容器。

【請求項8】 DLC膜の密度が $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項5、6または7記載の炭素膜コーティングプラスチック容器。

【請求項9】 プラスチック容器の外側に配置された外電極と、前記プラスチック容器の内側に配置された内電極と、前記プラスチック容器内を減圧する真空手段と、前記真空手段によって減圧された前記プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段と、前記ガス供給手段による前記原料ガスの供給後、前記外電極および前記内電極の間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより前記プラスチック容器の内壁面に硬質炭素膜を形成する電源装置とを備

え、前記外電極は、前記プラスチック容器の底部に沿って配置される第1の電極と、前記プラスチック容器の胴部に沿って配置される第2の電極と、を備えるとともに、前記第1の電極の上端は前記プラスチック容器の上下端の中央位置よりも下方に位置付けられることを特徴とする炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置を使用して製造された請求項5、6、7または8記載の炭素膜コーティングプラスチック容器。

【請求項10】 プラスチック容器の外側に配置された外電極と、前記プラスチック容器の内側に配置された内電極と、前記プラスチック容器内を減圧する真空手段と、前記真空手段によって減圧された前記プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段と、前記ガス供給手段による前記原料ガスの供給後、前記外電極および前記内電極の間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより前記プラスチック容器の内壁面に硬質炭素膜を形成する電源装置とを備え、前記外電極は、前記プラスチック容器の底部に沿って配置される第1の電極と、前記プラスチック容器の胴部に沿って配置される第2の電極と、前記プラスチック容器の肩部に沿って配置される第3の電極と、を備えることを特徴とする炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置を使用して製造された請求項5、6、7または8記載の炭素膜コーティングプラスチック容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素に鋭敏なビール、発泡酒、ワイン、高果汁飲料等の容器として使用可能な炭素膜コーティングプラスチック容器に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、プラスチック製の容器は、成形が容易である点、軽量である点および低コストである点等から、食品や医薬品等の様々な分野において、充填容器として広く使用されている。

【0003】

しかしながら、プラスチックは、よく知られているように、酸素や二酸化炭素

等の低分子ガスを透過させる性質や低分子有機化合物を収着する性質を有している。このため、プラスチック容器はガラス製の容器等に比べて、その使用対象や使用形態について様々な制約を受ける。

【0004】

例えば、プラスチック容器をビール等の炭酸飲料やワイン等の充填容器として使用する場合には、酸素がプラスチックを透過して飲料を経時的に酸化させたり、炭酸飲料中の炭酸ガスがプラスチックを透過して容器の外部に放出されるために炭酸飲料の気が抜けてしまったりする。したがって、プラスチック容器は酸化を嫌う飲料や炭酸飲料の充填容器としては適していない。

【0005】

また、プラスチック容器をオレンジジュース等の香気成分を有する飲料の充填容器として使用する場合には、飲料に含まれる低分子有機化合物である香気成分（例えばオレンジジュースのリモネン等）がプラスチックに収着されるため、飲料の香気成分の組成のバランスが崩れて、その飲料の品質が劣化してしまう。したがって、プラスチック容器は香気成分を有する飲料の充填容器としては適していない。

【0006】

一方、近年になって特に資源のリサイクル化が叫ばれるようになり、使用済み容器の回収が問題になっている。プラスチック容器をリターナブル容器として使用する場合には、ガラス容器等と異なり、回収の際にプラスチック容器が環境中に放置されると、その間にカビ臭など種々の低分子有機化合物がプラスチックに収着されてしまう。このため、従来においては、プラスチック容器をリターナブル容器として使用する例は限られていた。

【0007】

しかしながら、上記のように、プラスチック容器は成形の容易性、軽量性および低コスト性等の特性を有しているので、プラスチック容器を炭酸飲料や香気成分を有する飲料等の充填容器として、また純度が要求される物質の充填容器として、さらにはリターナブル容器として使用できれば、非常に便利である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

このような要求に応えうる容器として、特開平8-53117号公報には、プラスチック容器の内壁面にDLC (Diamond Like Carbon) 膜を形成した容器およびこのような容器の製造装置が開示されている。このDLC膜とは、iカーボン膜または水素化アモルファスカーボン膜 ($a-C:H$) とも呼ばれる硬質炭素膜のことで、 SP^3 結合を主体にしたアモルファスな炭素膜であり、非常に硬くて絶縁性に優れているとともに高い屈折率を有している。このようなDLC膜をプラスチック容器の内壁面に形成することにより、リターナブル容器として使用可能な容器を得ることができる。

【0009】

本発明は、酸素ガスバリア性に優れたDLC膜及び酸素に鋭敏な飲料や発泡飲料の容器として適する炭素膜コーティングプラスチック容器を提供することを目指すとする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

請求項1記載の発明は、プラスチック成形体の表面に形成されるDLC (ダイヤモンドライクカーボン) 膜であって、該DLC膜の膜厚が50~400Åであることを特徴とするDLC膜である。

【0011】

この発明では、DLC膜の膜厚が50~400Åの範囲にあるので、酸素透過度を効果的に低下させつつ、DLC膜の着色に起因する透明性の低下を防止できる。また、圧縮応力に起因するDLC膜のクラックの発生が防止されるため、酸素バリア性の低下を防止できるとともに、DLC膜の形成に必要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。

【0012】

請求項2記載の発明は、プラスチック成形体の表面に形成されるDLC (ダイヤモンドライクカーボン) 膜であって、該DLC膜の水素含量が16~52水素原子%であることを特徴とする請求項1記載のDLC膜である。

【0013】

請求項3記載の発明は、プラスチック成形体の表面に形成されるDLC膜であって、該DLC膜の水素含量が16～52水素原子%であることを特徴とするDLC膜である。

【0014】

請求項4記載の発明は、DLC膜の密度が $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項1、2または3記載のDLC膜である。

【0015】

請求項5記載の発明は、内壁面にDLC膜が形成されたプラスチック容器であって、該DLC膜の膜厚が50～400Åであることを特徴とする炭素膜コーティングプラスチック容器である。

【0016】

この発明では、DLC膜の膜厚が50～400Åの範囲にあるので、酸素透過度を効果的に低下させつつ、DLC膜の着色に起因する透明性の低下を防止できる。また、圧縮応力に起因するDLC膜のクラックの発生が防止されるため、酸素バリア性の低下を防止できるとともに、DLC膜の形成に必要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。

【0017】

請求項6記載の発明は、DLC膜の水素含量が16～52水素原子%であることを特徴とする請求項5記載の炭素膜コーティングプラスチック容器である。

【0018】

請求項7記載の発明は、内壁面にDLC膜が形成されたプラスチック容器であって、該DLC膜の水素含量が16～52水素原子%であることを特徴とする炭素膜コーティングプラスチック容器である。

【0019】

請求項8記載の発明は、DLC膜の密度が $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項5、6または7記載の炭素膜コーティングプラスチック容器である。

【0020】

請求項9記載の発明は、プラスチック容器(5)の外側に配置された外電極と、プラスチック容器(5)の内側に配置された内電極(11)と、プラスチック容器

(5) 内を減圧する真空手段と、真空手段によって減圧されたプラスチック容器 (5) の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段 (12等) と、ガス供給手段 (12等) による前記原料ガスの供給後、外電極および内電極 (11) の間に電圧を印加してプラズマを発生させることによりプラスチック容器 (5) の内壁面に硬質炭素膜を形成する電源装置 (8, 9) と、を備え、外電極は、プラスチック容器 (5) の底部に沿って配置される第1の電極 (4) と、プラスチック容器 (5) の胴部に沿って配置される第2の電極 (3) と、を備えるとともに、第1の電極の上端はプラスチック容器 (5) の上下端の中央位置よりも下方に位置付けられることを特徴とする炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置を使用して製造された請求項5、6、7または8記載の炭素膜コーティングプラスチック容器である。

【0021】

外電極を第1の電極 (4) と、第2の電極 (3) と、に分割したので、各部位に適した電力を供給できる。したがって上記の装置を使用することで、容器 (5) の内壁面の全体にわたり適切な厚みのDLC膜を形成することができる。

【0022】

請求項10記載の発明は、プラスチック容器 (5) の外側に配置された外電極と、プラスチック容器 (5) の内側に配置された内電極 (11) と、プラスチック容器 (5) 内を減圧する真空手段と、真空手段によって減圧されたプラスチック容器 (5) の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段 (12等) と、ガス供給手段による原料ガスの供給後、外電極および内電極 (11) の間に電圧を印加してプラズマを発生させることによりプラスチック容器 (5) の内壁面に硬質炭素膜を形成する電源装置 (8, 9) と、を備え、外電極は、プラスチック容器 (5) の底部に沿って配置される第1の電極 (4) と、プラスチック容器 (5) の胴部に沿って配置される第2の電極 (3) と、プラスチック容器 (5) の肩部に沿って配置される第3の電極 (2) と、を備えることを特徴とする炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置を使用して製造された請求項5、6、7または8記載の炭素膜コーティングプラスチック容器である。

【0023】

この発明では、外電極を第1の電極（4）と、第2の電極（3）と、第3の電極（2）と、に分割したので、各部位に適した電力を供給することができる。したがって上記の装置を使用することで、容器（5）の内壁面の全体にわたり適切な厚みのDLC膜を形成することができる。

【0024】

なお、本発明の理解を容易にするために添付図面の参照符号を括弧書きにて付記するが、それにより本発明が図示の形態に限定されるものではない。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、図1、2及び表1～7を参照して、本発明によるDLC膜および炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置の実施形態について説明する。

【0026】

図1は、本装置の電極構成等を示す図である。図1に示すように、本装置は基台1と、基台1に取り付けられた肩部電極2および胴部電極3と、胴部電極3に対して着脱可能とされた底部電極4とを備える。図1に示すように、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4は、それぞれプラスチック容器5の外形に即じた形状の内壁面を有し、肩部電極2はプラスチック容器5の肩部に、胴部電極3はプラスチック容器5の胴部に、底部電極4はプラスチック容器5の底部に沿って、それぞれ配置される。肩部電極2、胴部電極3および底部電極4は、本装置の外電極を構成する。

【0027】

底部電極4を胴部電極3に対して取りつけたとき、基台1、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4は、互いに気密的に取り付けられた状態となり、これらはプラスチック容器5を収納する収納部10を備える真空チャンバとして機能する。

【0028】

図1に示すように、肩部電極2および胴部電極3の間には絶縁体6が介装され、これにより肩部電極2と胴部電極3とが互いに電氣的に絶縁されている。また、胴部電極3と底部電極4との間にはリング7が介装され、底部電極4が取り付けられた場合に底部電極4と胴部電極3との間にわずかな間隙が形成される。

これにより底部電極4と胴部電極3との間の気密性を確保しつつ、両電極間を電氣的に絶縁するようにしている。

【0029】

収納部10には内電極11が設けられており、内電極11は収納部10に収容されたプラスチック容器5の内部に挿入される。内電極11は電氣的にグランド電位に接続されている。

【0030】

内電極11は中空形状（筒状）に形成されるとともに、その下端には内電極11の内外を連通させる1つの吹き出し孔（不図示）が形成されている。なお、吹き出し孔を下端に設ける代わりに、内電極11の内外を放射方向に貫通する複数の吹き出し孔（不図示）を形成してもよい。内電極11には内電極11の内部と連通される管路12が接続されており、管路12を介して内電極11内に送り込まれた原料ガスが、この吹き出し孔を介してプラスチック容器5内に放出できるよう構成されている。なお、管路12は金属製であり導電性を有し、図1に示すように、管路12を利用して内電極11がグランド電位に接続されている。また、内電極11は管路12により支持されている。

【0031】

図1に示すように、底部電極4には整合器8を介して高周波発振器9の出力端が接続されている。高周波発振器9はグランド電位との間に高周波電圧を発生させ、これにより内電極11と底部電極4との間に高周波電圧が印加される。

【0032】

次に、本装置を用いてプラスチック容器5の内壁面にDLC（Diamond Like Carbon）膜を形成する場合の手順について説明する。

【0033】

プラスチック容器5はその底部が底部電極4の内面に接触するようにセットされ、底部電極4が上昇することにより、プラスチック容器5は収納部10に収納される。このとき収納部10に設けられた内電極11が、プラスチック容器5の口（上端の開口）を介してプラスチック容器5の内部に挿入される。

【0034】

底部電極4が所定の位置まで上昇して収納部10が密閉されたとき、プラスチック容器5の外周は肩部電極2、胴部電極3および底部電極4の内面に接触した状態となる。次いで、不図示の真空装置により、収納部10内の空気が基台1の排気口1Aを介して排気される。収納部10内が必要な真空度に到達するまで減圧された後、管路12を介して送られた原料ガス（例えば、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類等の炭素源ガス）が、内電極11の吹き出し孔からプラスチック容器5の内部に導入される。

【0035】

原料ガスの濃度が所定値になった後、高周波発振器9を動作させることにより内電極11と外電極との間に高周波電圧が印加され、プラスチック容器5内にプラズマが発生する。これによって、プラスチック容器5の内壁面にDLC膜が形成される。

【0036】

すなわち、このプラスチック容器5の内壁面におけるDLC膜の形成は、プラズマCVD法によって行われ、外電極と内電極11との間に発生したプラズマによって絶縁されている外電極の内壁面に電子が蓄積して、所定の電位降下が生じる。

【0037】

これによって、プラズマ中に存在する原料ガスである炭化水素の炭素および水素がそれぞれプラスにイオン化されて、外電極の内壁面に沿って延びるプラスチック容器5の内壁面にランダムに衝突し、近接する炭素原子同士や炭素原子と水素原子との結合、さらに一旦は結合していた水素原子の離脱（スパッタリング効果）によって、プラスチック容器5の内壁面に極めて緻密なDLCからなる硬質炭素膜が形成される。

【0038】

上記のように、高周波発振器9の出力端は整合器8を介して底部電極4のみに接続されている。また、底部電極4と胴部電極3との間には間隙が形成され、底部電極4と胴部電極3とは互いに電氣的に絶縁されている。さらに、胴部電極3と肩部電極2との間には絶縁体6が介装されており、胴部電極3と肩部電極2とは互いに電

氣的に絶縁されている。したがって、胴部電極3および肩部電極2に印加される高周波電力は底部電極4に印加される高周波電力よりも小さなものとなる。ただし、底部電極4と胴部電極3との間、および胴部電極3と肩部電極2との間は、それぞれの間隙を介して容量結合しているため、胴部電極3および肩部電極2に対してもある程度の高周波電力が印加される。

【0039】

一般に、ボトル等のプラスチック容器の底部はその形状が複雑であり、DLC膜が十分な厚みに形成されにくい。また、製造上、底部は延伸が不十分となるため、プラスチック自体のガスバリア性が底部において低くなる。このため、DLC膜を形成した後においても、容器の底部のガスバリア性が低くなりがちである。

【0040】

本発明の発明者による実験によれば、プラスチック容器としてプラスチックボトルを用い、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4に相当する外電極の全体に同一の高周波電力を印加した場合には、プラスチックボトルの口の部分から肩部にかけてDLC膜が厚くコーティングされ、胴部はこれよりも薄く、さらに底部の厚みは極端に薄かった。この場合、上記のように、底部ではプラスチック自体のガスバリア性が低いため、ボトル全体としてのガスバリア性が大きく低下してしまう。十分な厚みを得ようとする、コーティングに必要な時間として20～30秒間必要となり、製造コストが上昇してしまう。また、DLC膜が厚く形成された部分ではDLC膜の剥離が生じやすく、コーティング時間が長くなったり高周波電力を上昇させると、ボトルの変形が多く実用上問題であった。印加する高周波電力としては、400～500W程度が適正な電力であった。

【0041】

また、容器内壁面に対するDLC膜の密着性が不十分であり、しかもDLC膜の緻密さも充分でなかった。

【0042】

したがって、外電極全体に均一の高周波電力を印加した場合には、元のプラスチックボトルに対して、ガスバリア性を約2～6倍程度しか向上させることができ

なかった。

【0043】

これに対して、上記実施形態の製造装置によれば、プラスチック容器の底部に対し胴部や肩部よりも大きな高周波電力を印加することができるので、ボトル全体に均一な厚みのDLC膜を形成することが可能であり、さらにプラスチック自体のガスバリア性が低い底部ではより厚くDLC膜を形成することも可能である。したがって、容器全体としてのガスバリア性を効果的に向上させることができる。上記実施形態では、印加電力を1200～1400Wに上昇させることができ、したがってコーティング時間の短縮による製造コストの低減が図られる。

【0044】

また、上記実施形態では、容器の口の部分や肩部の高周波電力を抑制しつつ底部に対しては十分な高周波電力を印加できるため、プラスチック容器の変形を抑止しつつ緻密でかつプラスチック容器の内壁面に対する密着性の良好なDLC膜を得ることができる。

【0045】

上記実施形態では、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4を直流的には完全に絶縁するように構成しているが、各電極を抵抗性、あるいは容量性の素子等により互いに接続するようにしてもよい。要は、容器の各部分に応じて必要な大きさの高周波電力を印加できるようにすれば良く、例えば、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4の各電極に対して、それぞれ別個に高周波電力を印加するように複数の高周波発振器を用意してもよいし、あるいは単一の高周波発振器の出力を複数の整合器を介してそれぞれの電極に接続するようにしてもよい。

【0046】

上記実施形態では、外電極を3つの部分に分割する場合を例示しているが、外電極を2つに分割してもよいし、4つ以上の部分に分割してもよい。

【0047】

また、上記実施形態では、底部にDLC膜が形成されにくいような形状の容器について説明したが、容器の形状に応じて、印加する高周波電力の分布を調整することにより、容器全体にわたり良好なDLC膜を形成することが可能となる。

【0048】

本発明による製造装置によれば、リターナブル容器として適したプラスチック容器を製造することができるが、本装置により製造されたプラスチック容器をワンウェイ用途（回収せず内容物を1回充填するだけで使い捨てする用途）に用いることもできる。

【0049】

－実施例1－

次に、上記装置を用いて、500mlのPETボトルの内壁面にDLC膜を形成したときの条件および評価結果について説明する。

【0050】

表1にプラズマCVDの条件およびPETボトル等の寸法形状を、表2にDLC膜を内壁面に形成したボトルの評価方法を、それぞれ示す。また、表3には原料ガスとしてトルエンを用いた場合の成膜条件および評価結果を、表4には原料ガスとしてアセチレンを用いた場合の成膜条件および評価結果を、それぞれ示す。

【0051】

以下余白

【表1】

(a) プラズマCVD条件他

(1) 高周波電力：500~1500W
(2) 真空度：0.01~0.07Torr
(3) ガス流量：1.7~31cc/min
(4) 原料ガス：トルエン、アセチレン
(5) プラズマ安定性：3段階に評価した。 ○：プラズマが安定して持続する。 △：プラズマは不安定であるが、試料を作成することができる。 ×：プラズマ発生なし。
(6) 製膜時間：6~40 秒
(7) 外部電極の放電方法 ①全体 ②胴・底 ③底

(b) プラスチックボトルの寸法

高さ	500ml PET ボトル 32 g 肉厚 0.4mm	700ml PET ボトル 62 g 肉厚 0.6mm	500ml PP ボトル 36 g 肉厚 0.8mm
口部 mm	22.4	24.5	29.0
肩部 mm	62.1		
胴部 mm	92.0	175.0	104.5
底部 mm	30.5	30.5	30.5
合計：ボトル全高 mm	207.0	230.0	164.0
底部/(肩+胴+底) %	16.5	14.8	22.6

【0052】

以下余白

【表2】

評価方法	
(1) 外観による評価	DLCを製膜すると透明褐色の膜が得られる。膜の濃さとボトル全体の濃さの均一性を外観的に判断し、○、△、×と3段階に評価した。
(2) 容器の変形	高周波電力が高く、プラズマ時間が長いと、プラズマの熱で容器が変形する。変形の程度を○、△、×の3段階で評価した。
(3) 酸素透過度	Modern Control 社製 Oxtan にて 22℃×60%RH の条件にて測定した。

【0053】

【表3】

原料ガス：トルエン						評価結果		
放電方法	高周波電力 (W)	真空度 (Torr)	ガス流量 cc/min	プラズマ安定性	プラズマ時間 (秒)	外観	容器の変形	酸素透過度 ml/日/容器
対照	—	—	—	—	—	—	○	0.033
全体	400	0.03	6.3	×	10	×	○	0.029
"	500	0.02	3.7	×-△	10	×	○	0.022
"	500	0.03	3.8	×-△	10	×	○	0.022
"	800	0.03	3.8	△-○	10	×	△	0.020
"	1000	—	—	×	—	—	—	—
底、胴	300	0.03	6.3	×	40	×	△	0.031
"	700	0.03	6.3	×-△	10	×	○	0.026
"	1000	0.03	6.3	△-○	10	△	△	0.006
"	1300	—	—	×	—	—	—	—
底	500	0.02	2.7	×-△	30	×	○	0.022
"	800	0.03	5.6	×-△	15	△	○	0.023
"	1000	0.03	6.4	△-○	10	△	○	0.018
"	1000	0.02	4.6	△-○	12	△	○	0.010
"	1200	0.02	2.7	○	10	○	○	0.004
"	1200	0.02	4.6	○	10	○	○	0.004
"	1300	0.02	2.7	○	8	○	○	0.004
"	1400	0.01	1.7	△-○	6	○	○	0.007
"	1500	0.03	6.4	×-△	7	△	△	0.006

【0054】

【表4】

条 件						評 価 結 果		
放電方法	高周波電力 (W)	真空度 (Torr)	ガス流量 cc/min	プラズマ安定性	プラズマ時間 (秒)	外観	容器の変形	酸素透過度 ml/B/容器
対照	—	—	—	—	—	—	○	0.033
全体	500	0.05	31	△～○	15	×	○	0.021
〃	800	0.05	31	×	8	×	○	0.016
〃	1000	—	—	×	—	—	○	—
底、胴	500	0.05	31	△～○	15	×	○	0.018
〃	800	0.05	31	○	10	△	△	0.009
〃	1000	0.05	31	△～○	7	△	○	0.005
〃	1500	—	—	×	—	—	○	—
底	500	0.07	31	×	20	×	○	0.017
〃	800	0.06	31	×	15	△	○	0.012
〃	1000	0.05	31	○	10	○	○	0.002
〃	1500	0.05	31	○	8	○	△	0.005
〃	2000	0.05	31	△～○	6	○	△	0.006

【0055】

表1 (b) における「プラスチックボトルの寸法」の表中、「底部/肩+胴+底」とあるのは、底部電極4が対向する部分のボトル全体の高さに占める割合、すなわち、「ボトルの底から底部電極4の上端までの長さ」を「ボトルの高さ（ボトルの底から上端までの長さ）」で除した値をパーセントで示している。

【0056】

「プラスチックボトルの寸法」の表中、「700ml PETボトル」および「500ml PP（ポリプロピレン）ボトル」の欄は、実験対象として用意されているそれぞれの種類のボトルについて、500mlのPETボトルと同様の寸法および底部電極の部位を示している。なお、表3および表4は500ml PETボトルにおける成膜条件および評価結果のみを示している。

【0057】

表1 (a) における「(7) 外部電極の放電方法」中、「①全体」は、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4を電氣的に短絡し、これらの電極に同時に同一の高周波電力を印加した場合を示す。「②胴・底」は、胴部電極3および底部電極4を電氣的に短絡するとともに、肩部電極2は胴部電極3から絶縁した状態において、胴部電極3および底部電極4に対して同時に同一の高周波電力を印加した場合を示す。「③底」は、本願発明に相当する方法であり、肩部電極2、胴部電極3およ

び底部電極4を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極4のみに高周波電力を印加した場合を示す。これらの放電方法は表3および表4に示す「放電方法」の欄に記載されている。

【0058】

表2の「(1) 外観による評価」および「(2) 容器の変形」における評価は、「○」が一番良好な状態を、「×」が一番悪い状態を、それぞれ表す。これらの評価結果は、表3および表4に示す表の所定欄にそれぞれ記載されている。

【0059】

一実施例2一

次に、表5を参照して、上記装置により500mlのPETボトルの内壁面に実施例1よりも薄いDLC膜を形成したときの条件および評価結果について説明する。実施例2では、プラズマ時間を比較的短い時間に設定することにより、形成されるDLC膜の膜厚を小さくしている。

【0060】

【表5】

実験番号	プラズマ時間 秒	膜厚 Å	酸素透過度 ml/日/容器
1	0	0	0.033
2	2	50~75	0.008
3	4	90~160	0.007
4	6	150~230	0.004~0.006
5	8	200~300	0.004
6	10	250~380	0.003~0.004

【0061】

実験番号1~6のプラズマ条件について、以下に述べる。原料ガスとしてアセチレンを用い、放電方法としては底部電極4に高周波電力を印加する方法を用いた。すなわち、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極4のみに高周波電力を印加した。高周波電力は1300W、真空度は0.05torr (6.66Pa)、ガス流量は31ml/minである。なお、実験番号1はDLC膜の形成されていないPETボトルである

【0062】

表5は実験番号1～6のプラズマ時間、DLC膜の膜厚、および酸素透過度を示している。図2（a）および図2（b）は、PETボトルの形状を示している。

【0063】

図2に示すPETボトル100の高さ、すなわちPETボトル100の底から、上端までの長さAは、207mmである。図2に示す他の各部の寸法は、B=68.5mm、C=35.4mm、D=88mm、E=2mm、F=22.43mm、G=24.94mm、H=33mm、J=67.7mm、K=26.16mm、L=66.5mm、M=21.4mm、N=46mmである。PETボトル100の壁面の厚みは0.4mmである。

【0064】

表5において膜厚の欄の数値では、PETボトル100の肩部、胴部、および底部におけるDLC膜の膜厚を測定し、その中での最低値および最高値の間をDLC膜の膜厚の範囲として示している。

【0065】

表5に示すように、DLC膜が形成されていない実験番号1のPETボトルでは、酸素透過度が0.033ml/日/容器であるのに対して、膜厚50～75ÅのDLC膜が形成された実験番号2のPETボトルでは、容器（PETボトル）当りの酸素透過度が0.008ml/日である。このように、50～75Å程度の薄いDLC膜を形成することにより、酸素透過度を1/4程度に減少させることができる。また、表5に示すように、よりDLC膜の膜厚の厚い実験番号3～6のPETボトルではさらに酸素透過度が低下している。このように、50～400Å程度の比較的膜厚の小さなDLC膜を形成することによって、酸素透過度を効果的に低下させることができる。

【0066】

実験番号2～6のように、薄いDLC膜をPETボトルの内壁面に形成した場合には、以下のような利点がある。まず第1に、DLC膜は僅かに黄色に着色しており、膜厚が大きくなると次第に色が黒くなり、容器の透明性が落ちてくる。しかし、DLC膜の膜厚を薄く設定することにより、容器の透明性を向上させることができる。また、DLC膜の膜厚が大きくなるとDLC膜に大きな圧縮応力が

働き、DLC膜にクラックが生じる結果、酸素バリア性が劣化するという問題があるが、DLC膜を上記のように薄く形成することによりこのような問題を回避できる。さらに、膜厚を薄く設定する場合には、膜厚の形成に必要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。

【0067】

なお、表5に示す酸素透過度はModern Control社製Oxtranを用いて、22℃、60%RHの条件にて測定した。DLC膜の膜厚は、Tenchol社alpha-step500の触針式段差計を用いて測定した。

【0068】

－実施例3－

以下、表6を参照して、500mlのPETボトルの内壁面に上記装置を用いて形成されたDLC膜の密度について説明する。

【0069】

【表6】

実験 番号	放電 方法	高周波 印加電力	容器の 部位	厚み A	体積 10 ⁻³ cm ³	重量 mg	密度 g/cm ³	酸素透過度 ml/日/容器
7	全体	800W	肩部	318	0.387	0.727	1.88	—
			胴部	213	0.393	0.578	1.47	
			底部	257	0.249	0.336	1.35	
8	全体	1200W	肩部	432	0.525	0.737	1.40	—
			胴部	232	0.429	0.627	1.46	
			底部	292	0.283	0.393	1.39	
9	底部	800W	肩部	277	0.377	0.788	2.09	0.003
			胴部	219	0.405	0.493	1.22	
			底部	215	0.209	0.334	1.59	
10	底部	1200W	肩部	301	0.367	0.847	2.30	0.003
			胴部	197	0.364	0.730	2.01	
			底部	304	0.295	0.437	1.48	

【0070】

実験番号7～10のPETボトルにおけるプラズマ条件について、以下に述べる。原料ガスとしてアセチレンを用い、放電方法としては底部電極4に高周波電力を印加する方法を用いた。すなわち、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極4のみに高周波電力を印加した。真空度は0.05torr (6.66Pa)、ガス流量は31ml/min、プラズマ時間は8秒である。

【0071】

表6に密度の測定結果を示す。表6における「放電方法」の欄中、「全体」は、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4を電氣的に短絡し、これらの電極に同時に同一の高周波電力を印加したことを示す（実験番号7および8）。「底部」は、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極4のみに高周波電力を印加したことを示す（実験番号9および10）。

【0072】

また、「高周波印加電圧」の欄は、各実験番号において印加した高周波電力を示す。表6では、各実験番号のPETボトルの肩部、胴部および底部について、それぞれDLC膜の厚み、DLC膜の体積、DLC膜の重量およびDLC膜の密度を示しており、PETボトルの部位は、「容器の部位」の欄の「肩部」、「胴部」、および「底部」の表示に対応している。

【0073】

なお、表6に示す酸素透過度はModern Control社製Oxtranを用いて、22℃、60%RHの条件にて測定した。DLC膜の膜厚は、Tenchol社alpha-step500の触針式段差計で測定した。また、PETボトルの表面積は、PETボトルの図面からCADにより計算した。

【0074】

DLC膜の重量の測定においては、PETボトル100を肩部、胴部および底部に3分割した。次に、これらの各部位をビーカーに入れた4%NaOH水溶液に浸けて常温で10-12時間程度反応させ、DLC膜を剥離させた。この溶液をポリテトラフルオロエチレン製のミリポアフィルター（孔径0.5μm）で濾過した後、105℃で乾燥させ、ミリポアフィルターとともに重量を測定した。この重量から濾過に使用する前のミリポアフィルターの重量を差し引くことにより、剥離されたDLC膜の重量を求めた。また、NaOH溶液は不純物として残さがあるので、NaOH溶液のブランク値も求めて、DLC膜の重量を補正した。

【0075】

DLC膜の密度は、下記の式（1）から計算で求めた。

【0076】

密度＝重量／（表面積×厚み） …式（1）

【0077】

表6に示すように、DLC膜の密度は、放電方法、高周波印加電力の大きさ、あるいはPETボトルの部位による明らかな差が認められなかったが、DLC膜の密度の範囲は $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ であった。

【0078】

—実施例4—

以下、表7を参照して、500mlのPETボトルの内壁面に上記装置を用いて形成されたDLC膜の水素含量について説明する。

【0079】

【表7】

実験番号	高周波 印加電力	容器の 部位	単位：水素原子%		
			密度 (g/cm^3)		
			1.2のとき	1.8のとき	2.3のとき
11	底放電 800W	上部	28.6	26.3	25.1
		中部	18.6	17.2	16.1
		下部	27.4	25.5	24.1
12	底放電 1200W	上部	51.9	49.3	—
		中部	50.2	47.1	—
		下部	39.1	37.2	35.8

【0080】

実験番号11および12では、肩部、胴部、および底部のそれぞれの所定領域に、ガラス基板（長さ：23mm、幅：19mm、厚み：0.5mm）を取り付けた。PETには水素が含有されており、水素含量の測定に誤差を生ずるため、ガラス基板を使用したものである。ガラス基板は、外電極に取り付けられた金属プラグを介して取り付けられる。

【0081】

図2において、符号「P」が肩部に設けられた上部領域を、符号「Q」が胴部に設けられた中部領域を、符号「R」が底部に設けられた下部領域を、それぞれ表す。上部領域Pの下端はPETボトルの底から上方に125mm、上部領域Pの上端はPETボトルの底から上方に144mmの位置にある。中部領域Qの下端はPETボトルの底から上方に65mm、中部領域Qの上端はPETボトルの底から上方に84mmの位置にある。下部領域Rの下端はPETボトルの底から上方に11mm、下部領域Rの上端はPETボトルの底から上方に30mmの位置にある。

【0082】

プラズマ条件としては、実験番号11および12とも、アセチレンを原料ガスとして用いるとともに、いずれも底放電、すなわち、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極4のみに高周波電力を印加している。真空度は0.05torr (6.66Pa)、ガス流量は31ml/minである。また、実験番号11では高周波印加電力を800W、実験番号12では高周波印加電力を1200Wとしている。

【0083】

表7では、各PETボトルにおける上部領域P、中部領域Q、および下部領域Rに設けられたガラス基板上に形成されたDLC膜の水素含量を示しており、表7における「容器の部位」に記載された「上部」、「中部」、および「下部」の表示が、それぞれ上部領域P、中部領域Q、および下部領域Rを表している。

【0084】

表6にも示したように、DLC膜の密度は1.22~2.30の間ではあるため、DLC膜の密度が、それぞれ1.2、1.8、および2.3の各部位について水素含量を測定している。

【0085】

水素含量の測定には、島津TBA-9900E'REA (elastic recoil detection analysis; 弾性反跳粒子検出法) を使用して、DLC膜中の水素濃度% (水素原子数の比率) を測定した。

【0086】

表7に示すように、水素含量は高周波印加電力が大きい場合 (実験番号12) に増加する。また、密度の増加にともなって水素含量が若干減少する傾向がみられる。

【0087】

上記実施形態では、高周波電力を印加することによりプラズマを発生させてDLC膜を形成しているが、DLC膜の形成方法は上記実施形態の方法に限定されない。例えば、マイクロ波放電によりプラズマを発生させてDLC膜を形成してもよい。

【0088】

本発明のDLC膜はPETあるいはPP以外の材質のプラスチック容器に適用することもできる。また、容器以外の用途に用いることもできる。

【0089】

本明細書において、「炭素膜コーティングプラスチック容器」は、DLC膜が形成されたプラスチック容器を意味する。

【0090】

【発明の効果】

請求項1記載の発明によれば、プラスチック成形体の表面に形成されたDLC膜は、DLC膜の膜厚が50～400Åであるので、酸素透過度を効果的に低下させつつ、DLC膜の着色に起因する透明性の低下を防止できる。また、圧縮応力に起因するDLC膜のクラックの発生が防止されるため、酸素バリア性の低下を防止できるとともに、DLC膜の形成に必要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。

請求項5記載の発明によれば、内壁面にDLC膜が形成されたプラスチック容器は、該DLC膜の膜厚が50～400Åであるので、酸素透過度が低く、DLC膜の着色に起因する透明性の低下の少ない特性を有する。また、圧縮応力に起因するDLC膜のクラックの発生も少なく、プラスチック容器内壁面へのDLC膜の形成に必要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による製造装置の一実施形態を示す図。

【図2】

PETボトルの形状を示す図であり、(a)は正面図、(b)は(a)におけるB-B線方向から見た底面図。

【符号の説明】

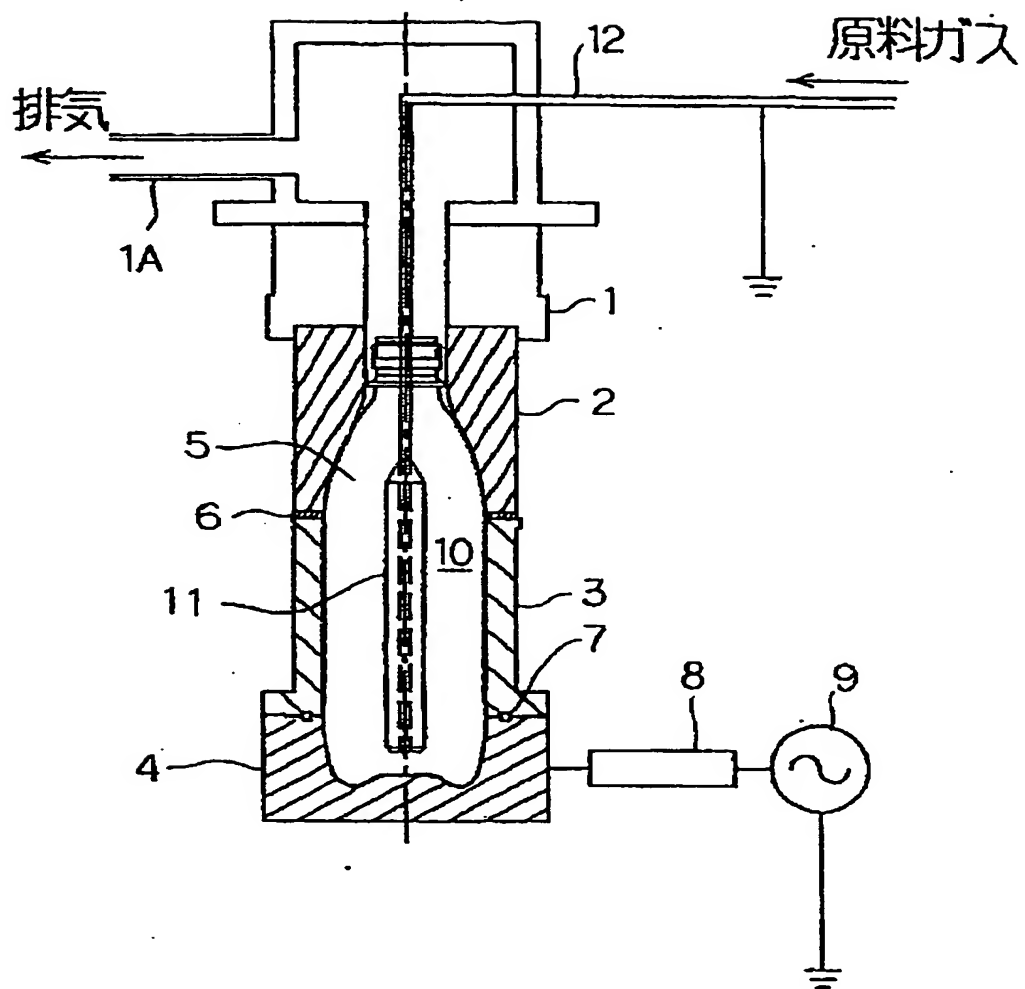
- 1 基台
- 1 A 排気口
- 2 肩部電極

- 3 胴部電極
- 4 底部電極
- 5 プラスチック容器
- 6 絶縁体
- 7 オリング
- 8 整合器
- 9 高周波発振器
- 1 0 収納部
- 1 1 内電極
- 1 2 管路
- 1 0 0 P E T ボトル

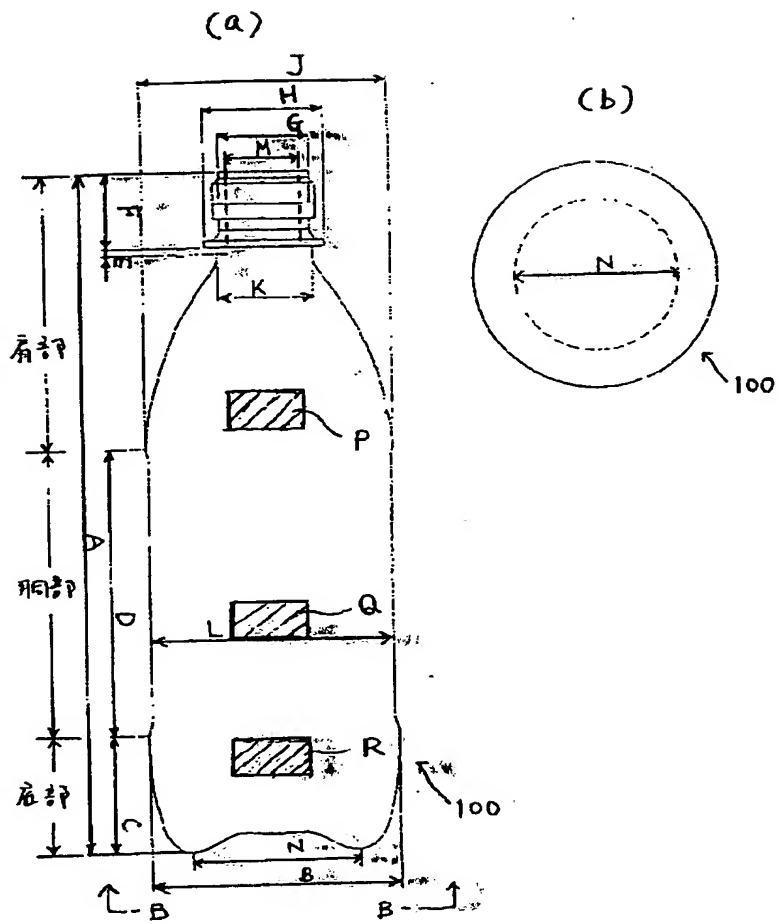
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【目的】 本発明は、酸素ガスバリア性に優れたDLC膜、または酸素に鋭敏な飲料や発泡飲料の容器として適する炭素膜コーティングプラスチック容器を提供するものである。

【解決手段】 本発明に係る炭素膜コーティングプラスチック容器は、プラスチック成形体の表面に形成されるDLC（ダイヤモンドライクカーボン）膜であって、該DLC膜の膜厚が50～400Åであることを特徴とするDLC膜、または内壁面にDLC膜が形成されたプラスチック容器であって、該DLC膜の膜厚が50～400Åであるものである。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-048386
受付番号	50000215218
書類名	特許願
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成12年 5月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 2月24日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000241865]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目2番2号

氏 名 北海製罐株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592079804]

1. 変更年月日 1992年 3月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区西五反田1丁目27番2号
氏 名 三菱商事プラスチック株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000253503]

1. 変更年月日	1995年 6月14日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都中央区新川二丁目10番1号
氏 名	麒麟麦酒株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)